第51卷 第12期 2015年12月 第1435-1440页
金属学报 ACTA METALLURGICA SINICA
Vol.51 No.12 Dec. 2015 pp.1435-1440

冷却速率和高径比对钛基非晶复合材料力学性能的影响*

牟 娟 王东梅 王沿东
(东北大学材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110819)

摘 要 通过制备不同尺寸的$Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$非晶复合材料样品, 研究了冷却速率和高径比对内生枝晶相增强钛基非晶复合材料力学性能的影响. 随着制备过程中冷却速率的降低, 非晶复合材料中枝晶相的尺寸逐渐增大, 同时枝晶相熟化的现象也趋于明显. 在力学性能方面表现为非晶复合材料的强度降低而塑性增强. 与以往非晶复合材料性能对高径比比较敏感所不同的是, 本工作中的$Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$非晶复合材料的力学性能对高径比的变化并不敏感, 原因在于晶态相的存在以及其中的形变诱发马氏体相变行为的发生对非晶复合材料内部应力分布的调节.

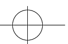
关键词 非晶复合材料, 力学性能, 冷却速率, 高径比
中图法分类号 TG139.8 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)12-1435-06

EFFECT OF COOLING RATE AND ASPECT RATIO ON MECHANICAL PROPERTIES OF Ti-BASED AMORPHOUS ALLOY COMPOSITES

MU Juan, WANG Dongmei, WANG Yandong
Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (MOE), Northeastern University, Shenyang 110819
Correspondent: WANG Yandong, professer, Tel: (024)83691568, E-mail: ydwang@mail.neu.edu.cn
Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.51301034 and 51434008) and Fundamental Research Funds for the Central Universities (Nos.N141004001 and L1502026)
Manuscript received 2015-02-28, in revised form 2015-06-12

ABSTRACT Amorphous alloy composite is designed to prevent rapid propagation of shear bands in amorphous phase by introducing the second crystalline phase, which can improve the plasticity of alloy. In situ formed amorphous alloy composites have attracted much interest due to excellent properties and extensive application prospect, especially the dendrite reinforced amorphous alloy composite with excellent tensile plasticity. Recent studies show that the plastic deformation behavior of amorphous alloy composite is not only related to the mechanical properties of the crystalline phase, such as elastic modulus, but also with the size, volume fraction and morphology of the crystalline phase. In addition, the mechanical properties, especially the plastic deformation ability, of amorphous alloys are closely related to topological morphology of the samples, such as aspect ratio. For the amorphous alloy composite, the relationship between mechanical properties and topological morphology of the samples are of interest. In this work, by adjusting preparation process and size of the samples, the effect of cooling rates and aspect ratios on the mechanical properties of $Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$ amorphous alloy composites were systematically studied. As decreasing the cooling rate during the preparation process, the sizes of dendrites in the amorphous alloy composites increases. And the crystalline phase presents evolution from branchlets to coarse dendrite. As the cool-

*国家自然科学基金项目51301034和51434008及教育部基本科研业务费项目N141004001和L1502026资助
收到初稿日期: 2015-02-28, 收到修改稿日期: 2015-06-12
作者简介: 牟 娟, 女, 1983年生, 讲师, 博士
DOI: 10.11900/0412.1961.2015.00125



ing rate decreases, strength of the composite decreases while plasticity increases. Moreover, different from the previous reports, the mechanical properties of amorphous alloy composite are not sensitive to the aspect ratio. It is attributed to the existing of the dendrites phase and deformation-induced phase transformation in the dendrites, which may adjust stress distribution of the amorphous alloy composites during deformation process.

KEY WORDS amorphous alloy composite, mechanical property, cooling rate, aspect ratio

非晶复合材料的设计理念是通过引入晶态第二相来阻止非晶相中剪切带的快速扩展, 从而萌生多重剪切带来提高非晶合金的塑性[1~7]. 因此, 非晶复合材料是一类结合了非晶合金的高强度和晶态合金良好塑性特点的新型合金. 研究[8~10]表明, 非晶复合材料的塑性变形行为不仅与引入的晶态相性质(如弹性模量等)相关, 还与其尺寸、体积分数、形貌等密切相关[3,4,11]. Hays 等[3]对一种具有5%压缩塑性的内生枝晶相锆基非晶合金复合材料研究时发现, 当枝晶相的尺寸与复合材料的力学特征尺寸如剪切带间距等相近时, 剪切带就会在固溶体相之间呈现规则排列, 认为在这类复合材料中有可能通过调整固溶体相的形态达到提升材料整体性能的目的. Hofmann 等[4]通过半固态处理的方法成功实现了对枝晶相形态的控制, 获得了具有不同枝晶相尺寸的内生非晶复合材料, 进而获得了具有高强度、可观塑性以及高断裂韧性的内生非晶复合材料. Qiao 等[12]利用 Bridgman 方法对非晶复合材料内部晶态相的尺寸及分布进行调控, 成功获得了超过30%的室温压缩塑性. 综上所述, 晶态相的状态(尺寸、体积分数和形貌等)是影响内生枝晶相增强非晶复合材料室温力学性能的重要指标. 此外, 对非晶合金的研究[13,14]表明, 非晶合金的力学性能, 尤其是其塑性变形能力与其样品的拓扑形态密切相关, 而以非晶相作为基体相的非晶复合材料的力学性能与样品拓扑形态的关系目前还鲜有报道. 因此, 本工作综合考虑晶态相尺寸形态和样品的拓扑形态对非晶复合材料的性能, 以内生枝晶相增强钛基非晶复合材料作为研究对象, 通过调控制备过程中的冷却速度制备出含有不同尺寸和形貌枝晶相的非晶复合材料. 在力学性能分析的过程中将样品加工为高径比为1∶1, 2∶1和3∶1的样品, 系统的分析了内生非晶复合材料中枝晶相的尺寸形态和样品的拓扑形态对非晶复合材料性能的影响.

1 实验方法

实验所选用的合金成分为$Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$ (原子分数, %), 采用纯度大于99.9% (质量分数)的高纯金属在Ar气保护AM10.5真空电弧炉中经过反复熔炼而成, 每个母合金铸锭的重量约为100 g. 随后将母合金破碎, 挑选适量的合金放入石英管中进行重熔, 并通过直径为1 mm左右的管口喷入合适的Cu模中成型为棒材. 本实验中所制备的棒材直径分别为3, 5和8 mm, 并切割成2 mm×2 mm×2 mm, 2 mm×2 mm×4 mm和2 mm×2 mm×6 mm(即高径比分别为1∶1, 2∶1和3∶1)的样品进行力学性能测试. 不同直径的样品在制备过程中对应不同的冷却速率, 因此本工作中通过观察不同直径样品的性能差异从而研究冷却速率对非晶复合材料力学性能的影响. 应用PW1050型X射线衍射仪(XRD), S3400N扫描电子显微镜(SEM)和JEOL 2010透射电子显微镜(TEM)观察样品的微观结构, 应用Netzsch差式扫描量热法(DSC)对样品进行热力学分析. DSC测试在流动的Ar气保护气氛下进行, 升温速率为20 K/min. 室温压缩实验在Instron 5582万能试验机上进行, 压缩速率为5×10^{-4} s^{-1}.

2 结果和讨论

图1为$Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$非晶复合材料不同直径样品的XRD谱. 可以看出, 3种尺寸样品均表现为在非晶漫散射峰上叠加4个明锐的晶态相衍射峰, 表明合金内部含有非晶相和晶态相2相. 经过与标准PDF卡片比对, 确定样品中的晶态相均为bcc结构的固溶体β相[15], 但是根据Bragg公式计算得到的晶态相晶格常数约为0.34 nm, 较Ti元素晶格常

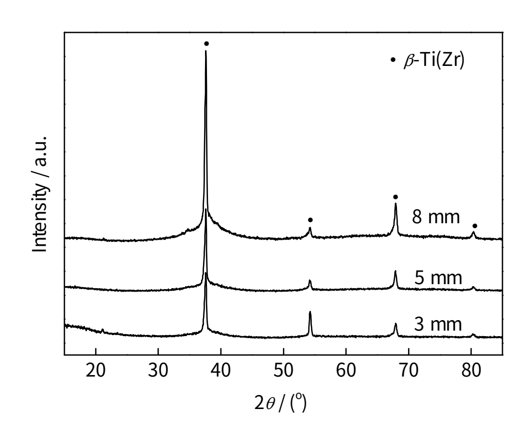


图1 $Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$非晶复合材料不同直径样品的XRD谱

Fig.1 XRD spectra of $Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$ amorphous alloy composites with different diameters

数大, 而比 Zr 元素晶格常数小[16,17], 表明复合材料中 β 相为 Ti, Zr 元素的固溶体, 即 β-Ti(Zr), 与文献[18]报道的实验结果一致. 而且从图中还可以看出, 随着样品直径的减小, 衍射峰的半高宽增大, 依据 Scherrer 公式[19]可推测出, 样品中的晶粒尺寸随样品尺寸的减小而减小.

图 2 为 $Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$ 非晶复合材料直径分别为 3, 5 和 8 mm 样品的 SEM 像. 可以看出, 非晶复合材料的微观组织均表现为均匀的非晶基体上分布着黑色的 β 枝晶相, 且随着样品浇铸尺寸的增大(即随着浇铸冷却速率的降低), 枝晶相的尺寸逐渐增大. 同时, 随着样品尺寸的增大, 枝晶相长大并进一步“熟化”的现象非常明显. 研究[20,21]表明, 枝晶的熟化往往发生在后续的粗化处理过程中, 而在本工作中合金浇铸的过程就出现了枝晶熟化的现象, 这是因为样品浇铸的温度 1100 K 恰好位于所研究合金的半固态温度范围. 进一步对不同直径样品中衬度不同的区域进行 EDS 分析, 结果列在表 1 中.可以看出, 不同直径的 $Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$ 非晶复合材料的非晶基体中 Ti 元素含量均小于枝晶相, 而 Zr, Ni, Nb 以及 Cu 元素的含量则大于枝晶相. 随着样品直径的增大, 样品内部非晶基体部分 Ti 元素含量增大, 其它成分含量减小, 枝晶相部分 Ti 元素含量减小, 其它成分含量增大.

图 3 为 $Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$ 非晶复合材料不同直径样品的 DSC 曲线. 可以看出, 3 个样品的 DSC 曲线上均有明显的玻璃转变点(T_g)、初始晶化转变点(T_x)以及晶化放热峰, 表明样品中确实含有非晶态相, 与前面 XRD 实验结果一致. 表 2 列出了实验所得由 DSC 曲线获得的热力学数据. 可以看出, 随

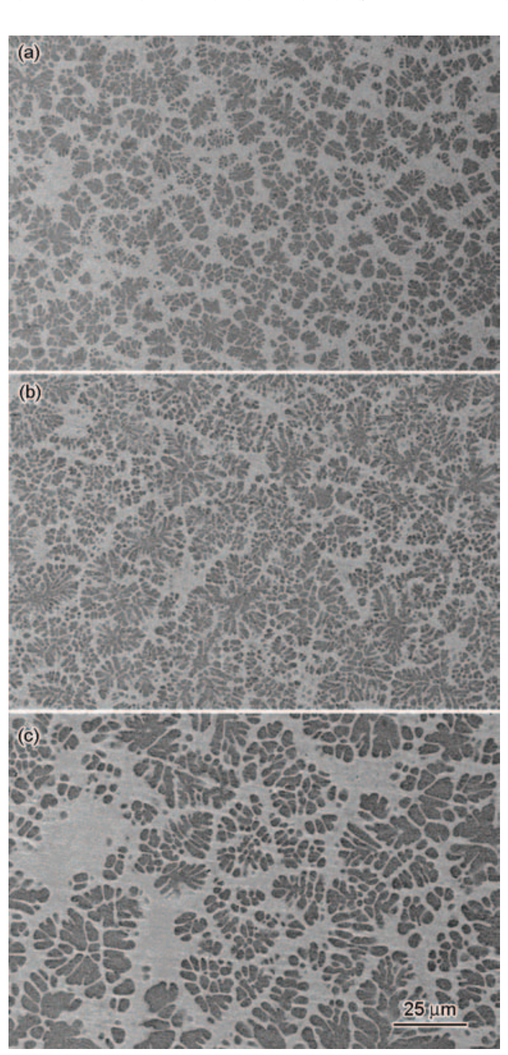


图 2 $Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$ 非晶复合材料不同直径样品的 SEM 像

Fig.2 SEM images of $Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$ amorphous alloy composites with diameters of 3 mm (a), 5 mm (b) and 8 mm (c)

表 1 $Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$ 非晶复合材料不同直径样品的 EDS 分析结果

Table 1 EDS results of $Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$ amorphous alloy composites with different diameters

(atomic fraction / %)

Diameter mm	Area	Ti	Zr	Ni	Cu
3	Matrix	41.43	42.46	5.70	10.41
	Dendrite	59.42	37.91	0.38	2.29
5	Matrix	43.59	41.88	4.98	9.55
	Dendrite	53.33	39.25	2.51	4.90
8	Matrix	40.14	43.07	5.86	10.94
	Dendrite	58.58	37.60	1.07	2.75

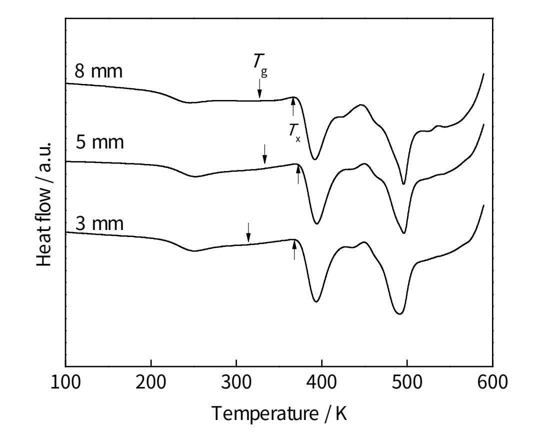


图 3 $Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$ 非晶复合材料不同直径样品的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of $Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$ amorphous alloy composites with different diameters (T_g—glass transition temperature, T_x—on-set crystallization temperature)

着直径的增大, 无论是晶态相的相变峰还是非晶相的晶化峰均未发生明显的偏移, 表明在该合金样品中晶态相和非晶相的成分和结构相对稳定, 对冷却速率的变化不敏感. 此外, 在加热过程中, 样品均表现为先于非晶基体的晶化放热行为, 在200~300 ℃曲线上首先出现1个弱的放热峰, 考虑到复合材料中 β 相在室温下是亚稳相, 因此认为该放热峰为 β 相向 α 相转变的相变峰.

表2 $Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$ 非晶复合材料不同直径样品的热力学数据

Table 2 Thermal dynamic parameters of $Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$ amorphous alloy composites with different diameters gained from DSC curves

Diameter / mm	T_g / ℃	T_x / ℃	Crystallization entropy / (J•g)
3	340.5	378.2	–33.60
5	362.0	379.5	–29.62
8	356.4	377.1	–29.96

图4为 $Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$ 非晶复合材料的室温压缩应力-应变曲线. 在加载初期, 所有样品均处于线弹性变形阶段, 压缩曲线为直线; 当达到弹性极限时, 样品发生屈服, 进一步加载时, 样品发生塑性变形, 继续加载直至断裂. 图5为不同尺寸 $Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$ 非晶复合材料样品在不同高径比的力学性能的变化. 由图可见, 高径比为1∶1, 2∶1

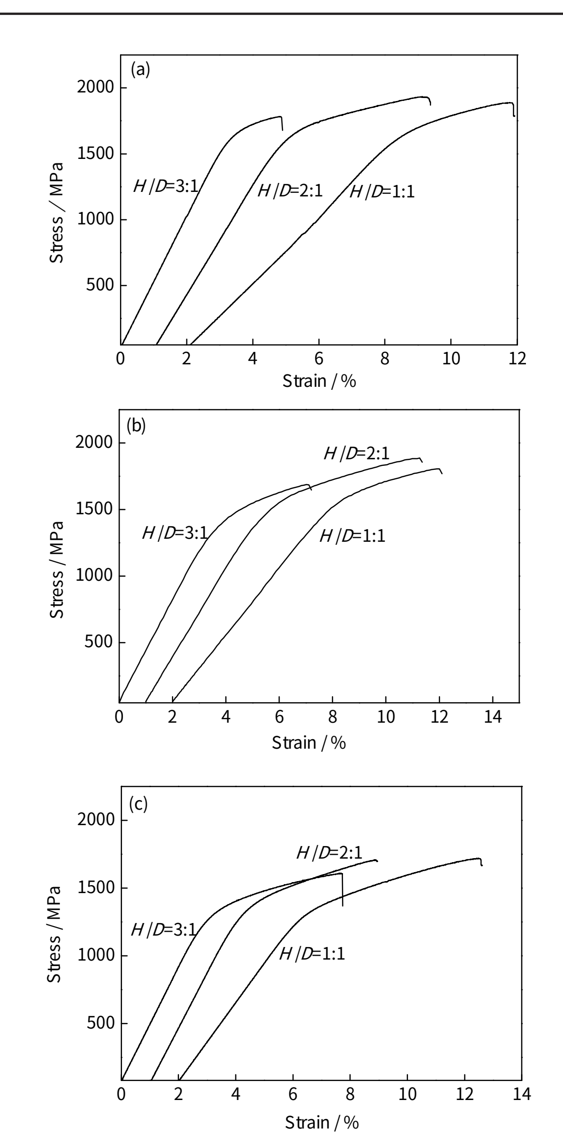


图4 $Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$ 非晶复合材料不同直径和高径比样品的压缩应力-应变曲线

Fig.4 Compressive stress-strain curves of $Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$ amorphous alloy composites with diameters of 3 mm (a), 5 mm (b) and 8 mm (c) at different aspect ratios *H*/*D* (*H*—height, *D*—diameter)

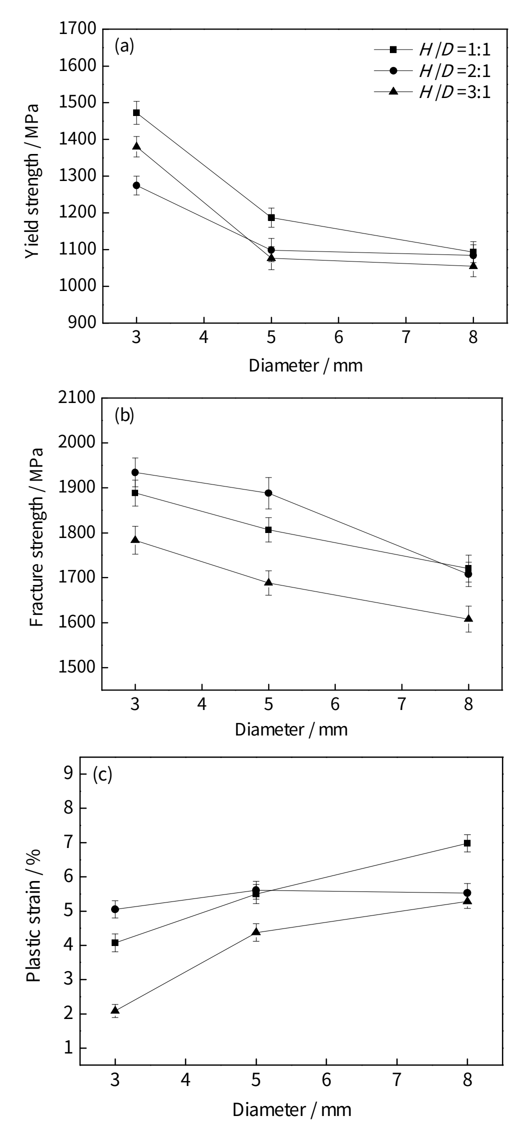


图5 不同高径比的 $Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$ 非晶复合材料的力学性能随着样品直径的变化曲线

Fig.5 Yield strength (a), fracture strength (b) and plastic strain (c) of $Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$ amorphous alloy composites with different diameters at various aspect ratios

及3∶1的$Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$非晶复合材料的断裂强度、屈服强度均随着样品直径的增大而减小, 塑性变形量则随样品直径的增大而增大.

随着非晶复合材料中晶态相尺寸的增加, 即随着样品尺寸的增加, 晶态相可以更为有效的阻碍剪切带的扩展, 这有助于提高复合材料的塑性变形能力. 同时, 晶态相尺寸的增大意味着相同体积的晶态相与非晶相的界面相对减少, 晶态相的束缚减少, 晶态相可以承受更大的塑性变形, 相应复合材料的塑性变形能力也会增加. 另一方面, 晶态相尺寸的变大, 在变形过程中晶态相率先屈服所带来的应力集中也更为明显, 使得非晶相更容易产生剪切带而发生屈服, 因此随着晶态相尺寸的增加, 非晶复合材料的强度降低.

研究[14,22]表明, 非晶合金及其复合材料的塑性变形能力对试样的几何外观和外加载荷方式很敏感, 例如锆基非晶复合材料的屈服强度与高径比无关, 随高径比的变化基本保持一个常数. 然而, 其塑性应变随高径比的减小显著增加. 图6为不同高径比(H/D)非晶复合材料$Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$屈服强度和压缩塑性影响曲线. 由图可知, 对于本实验的钛基非晶复合材料, 各力学性能随高径比的增大而变化不大. 这是因为, 一方面, 晶态相的加入使得非晶复合材料内部的应力状态发生了改变, 相应的剪切带萌生和扩展的方向也会有相应的偏移; 另一方面, 本实验所选取的$Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$非晶复合材料在弹性变形阶段存在形变诱发马氏体相变[19,23], 且马氏体相变存在择优取向, 因此在材料内部会形成易于剪切带萌生的区域, 而使剪切带在萌生和扩展时的方向和不具有马氏体相变的非晶复合材料

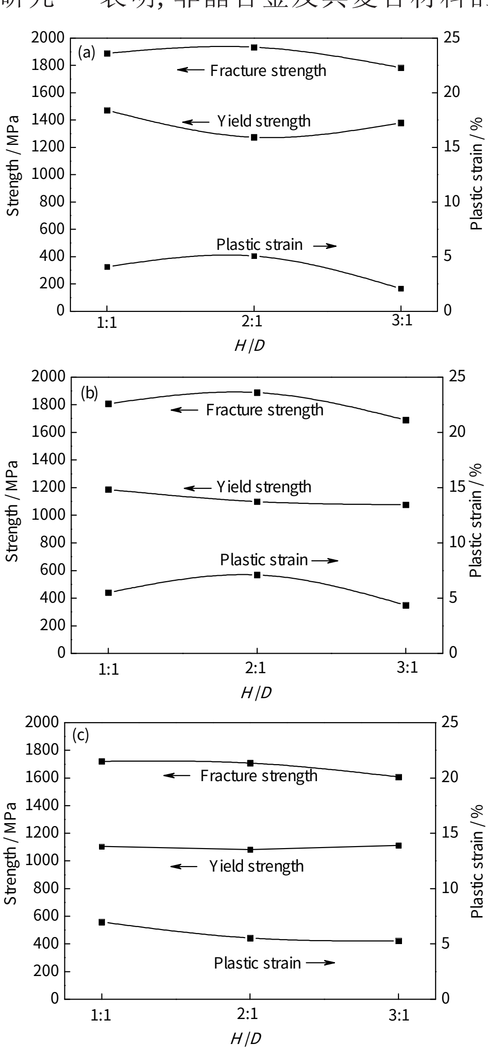


图 6 不同直径的$Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$非晶复合材料的力学性能随高径比的变化

Fig.6 Variations of mechanical properties of $Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$ amorphous alloy composites with diameters of 3 mm (a), 5 mm (b) and 8 mm (c) as a function of aspect ratios

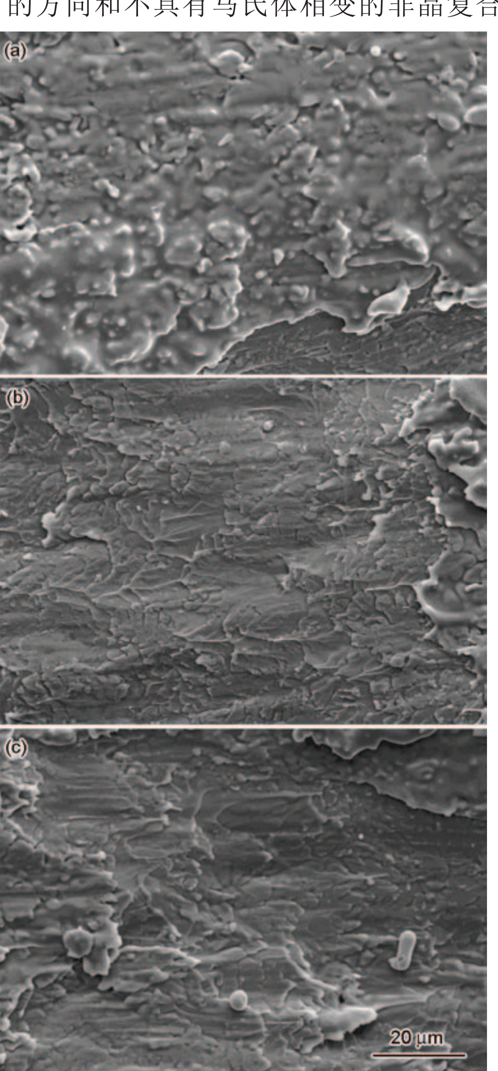


图 7 $Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$非晶复合材料不同直径样品断裂表面的SEM像

Fig.7 SEM images of fracture surfaces of $Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$ amorphous alloy composites with diameters of 3 mm (a), 5 mm (b) and 8 mm (c)

有所区别, 因此本实验的非晶复合材料的力学性能参数对样品的高径比不敏感.

$Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$非晶复合材料在压缩断裂后的断裂表面形貌如图7所示. 变形过程中, 样品表面形成剪切带, 同时在断裂表面产生脉络条纹. 从图中可以观察到和纯非晶合金类似的典型的粘性流变的特征, 即脉络状花样[24,25]. 在断裂表面附近枝晶和基体都经历了伴随着局部软化甚至熔化的快速断裂. 脉络纹结构的出现是由于断裂瞬间高应变能的释放造成在主剪切带内合金的局部重新熔化, 熔化后的非晶复合材料容易发生流动从而形成脉络纹状特性.

3 结论

(1) 通过调整制备工艺制备出了晶态枝晶相不同尺寸和形貌的内生$Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$非晶复合材料. 随晶态相尺寸的增加(即冷速降低), 晶态相呈现由小枝晶相向"熟化"的粗大枝晶相的演变趋势, 复合材料的强度降低而塑性升高.

(2) 区别于纯非晶和其它非晶复合材料, $Ti_{45.7}Zr_{33}Ni_{2.9}Cu_{5.9}Be_{12.5}$非晶复合材料的性能对高径比不敏感, 这归结于晶态相的存在以及其中形变诱发相变行为的发生对样品内部应力分布的调节.

参考文献

[1] Li Y, Poon S, Shiflet G, Xu J, Kim D, Loffler J. *MRS Bull*, 2007; 32: 624

[2] Inoue A, Zhang W, Tsurui T, Yavari A, Greer A. *Philos Mag Lett*, 2005; 85: 221

[3] Hays C C, Kim C P, Johnson W L. *Phys Rev Lett*, 2000; 84: 2901

[4] Hofmann D, Suh J, Wiest A, Duan G, Lind M, Demetriou M, Johnson W. *Nature*, 2008; 451: 1085

[5] Choi-Yim H, Busch R, Koster U, Johnson W. *Acta Mater*, 1999; 47: 2455

[6] Eckert J, Das J, Pauly S, Duhamel C. *J Mater Res*, 2007; 22: 285

[7] Schuh C, Hufnagel T, Ramamurty U. *Acta Mater*, 2007; 55: 4067

[8] Deng S T, Diao H, Chen Y L, Yan C, Zhang H F, Wang A M, Hu Z Q. *Scr Mater*, 2011; 64: 85

[9] Zhang B, Fu H M, Zhu Z Z, Wang A M, Li H, Dong C, Hu Z Q, Zhang H F. *Mater Sci Eng*, 2012; A540: 207

[10] Zhu Z W, Zhang H F, Hu Z Q, Zhang W, Inoue A. *Scr Mater*, 2010; 62: 278

[11] Szuecs F, Kim C P, Johnson W L. *Acta Mater*, 2001; 49: 1507

[12] Qiao J W, Wang S, Zhang Y, Liaw P K, Chen G L. *Appl Phys Lett*, 2009; 94: 151905

[13] Guo H, Yan P F, Wang Y B, Tan J, Zhang Z F, Sui M L, Ma E. *Nat Mater*, 2007; 6: 735

[14] Jang D, Greer J R. *Nat Mater*, 2010; 9: 215

[15] Murray J L. *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*. Novelty: ASM International, 1987: 1

[16] Donachie M J. *Titanium: a Technical Guide*. Novelty: ASM International, 2000: 1

[17] Ferguson I. *Technical Report 2438-1*. Abingdon: United Kingdom Atomic Energy Assoc, 1976: 1

[18] Mu J, Zhu Z W, Su R, Wang Y, Zhang H F, Ren Y. *Acta Mater*, 2013; 61: 5008

[19] Scherrer P. *Göttinger Nachrichten*, 1918; 2: 98

[20] Hofmann D C, Suh J Y, Wiest A, Lind M L, Demetriou M D, Johnson W. *Proc Natl Acad Sci*, 2008; 105: 20136

[21] Chen G, Cheng J L, Liu C T. *Intermetallics*, 2012; 28: 25

[22] Lee C J, Huang J C, Nieh T G. *Appl Phys Lett*, 2007; 91: 161913

[23] Oh Y S, Kim C P, Lee S, Kim N J. *Acta Mater*, 2011; 59: 7277

[24] Inoue A. *Mater Trans JIM*, 1995; 36: 866

[25] Johnson W. *MRS Bull*, 1999; 24: 42

(责任编辑:罗艳芬)

